



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 259 623 B1**

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

⑫

④ Veröffentlichungstag der Patentschrift: 03.02.93

⑤ Int. Cl.⁵: **C08F 279/02, //C08L25:08,**
(C08F279/02,212:08)

⑥ Anmeldenummer: 87111496.3

⑦ Anmeldetag: 08.08.87

⑨ Schlagfeste thermoplastische Formmasse.

⑩ Priorität: 14.08.86 DE 3627639

⑪ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
Patentblatt 88/11

⑫ Bekannt
Patenterteilung
03.02.93 Patentblatt 93/05

⑬ Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

⑭ Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 143 500
FR-A- 2 281 380
GB-A- 2 068 392
US-A- 4 593 063

⑮ Patentinhaber: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
W-6700 Ludwigshafen(DE)

⑯ Erfinder: **Bueschl, Rainer, Dr.**
Hollandstrasse 14
W-6701 Roedersheim-Gronau(DE)
Erfinder: **Echte, Adolf, Dr.**
Leuschnerstrasse 42
W-6700 Ludwigshafen(DE)

EP 0 259 623 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Rank Xerox (UK) Business Services

EP 0 259 623 B1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine thermoplastische, schlagfeste Formmasse, die für Anwendungen geeignet ist, in denen hoher Oberflächenglanz gewünscht ist. Sie zeichnet sich außerdem durch eine erhöhte Transparenz aus. Die Formmasse ist aufgebaut aus einer Hartmatrix aus dem Polymeren eines Monovinylaromaten mit einem Anteil von 60 bis 95 Gew.%, bezogen auf die Formmasse. In dieser Formmasse ist eine Weichphase verteilt in einem Anteil von 5 bis 40 Gew.%, bezogen auf die Formmasse, die eine mittlere Teilchengröße im Bereich von 0,01 bis 0,30 µm aufweist. Diese Weichphase stellt ein Pfropfmischpolymerisat aus dem (den) Monomeren der Hartmatrix und einem elastomeren Polymerisat dar.

Zum Stand der Technik nennen wir: (1) A. Echte; Ang. Makr. Chem. 58/59, 175 (1977), (2) EP-A-143 500, DE-A-34 09 656 (3), und die nicht vorveröffentlichte EP-A-196 013 (4) (vergl. unten).

In (1) wird die Morphologie von schlagfestem, d.h. kautschukmodifiziertem Polystyrol behandelt. Demnach ist die Domänenstruktur der Kautschukphase unmittelbar vor der Phaseninversion für die Ausbildung des jeweiligen Teilchentyps entscheidend. Die Domänenstruktur selbst ist wiederum von der Zusammensetzung der Weichkomponente abhängig, d.h. entscheidend für die Morphologie ist der Anteil an Block-Polystyrol und/oder an auf getropftem Polystyrol unmittelbar vor der Phaseninversion. Die verschiedenen Kautschukpartikeltypen werden klassifiziert als Zellenteilchen, Knäuelteilchen, Kapselteilchen, Fadenteilchen und Tropfenteilchen. Der letztgenannte Teilchentyp entsteht, wenn der Polystyrolgehalt der Weichkomponente zum Zeitpunkt der Phaseninversion größer ist als 85 Gew.%. Dies kann realisiert werden, indem entweder Styrol-Butadien-Zwei-Blockcopolymere mit entsprechend hohem Styrolgehalt eingesetzt werden oder indem die Pfropfung auf die Weichkomponente unter sehr effizienten Bedingungen durchgeführt wird. Am geeignetsten ist der Einsatz von Styrol-Butadien-Zwei-Blockcopolymeren mit einem Styrolgehalt von über 70 Gew.%. Dieser Kautschuk wird in Styrol gelöst. Anschließend führt man eine thermische oder radikalisch initiierte Polymerisation dieser Lösung durch, wobei Polystyrol noch zusätzlich auf das Zwei-Blockcopolymere aufgetropft wird. Es resultiert schlagfestes Polystyrol mit Tropfenteilchen-Morphologie. Aufgrund der sehr geringen Teilchengröße der Weichkomponente (<0,3 µm), die im Bereich von gepfropften Emulsionskautschuken liegt, besitzen die Produkte einen hohen Glanz und erhöhte Transparenz.

Nachteilig ist bei der in (1) beschriebenen Art, zu hochglänzendem, transluzentem und schlagfestem Polystyrol zu gelangen, die Tatsache, daß verhältnismäßig große Mengen des Styrol-Butadien-Zwei-Blockcopolymeren eingesetzt werden müssen, um eine ausreichende Schlagfestigkeit des Produktes zu gewährleisten. Denn für die Schlagfestigkeit ist u. a. der Anteil an Polybutadien - frei oder chemisch gebunden - im Endprodukt ausschlaggebend. Um z.B. 9 Gew.% Polybutadien im Endprodukt zu erhalten, müssen 30 Gew.% eines Styrol enthaltenden Styrol-Butadien-Zwei-Blockcopolymeren eingesetzt werden.

Dies führt zu einer entsprechenden Verteuerung der gewünschten Formmassen. Die Methode gemäß (2) führt zu FORMMASSEN, DEREN KAUTSCHUKANTEIL AUS KAPSELTEILCHEN BESTEHT die sich für glatte, glänzende Oberfläche eignen. Die Durchsichtigkeit (Transparenz) der bekannten Massen erscheint jedoch noch verbesserungsfähig.

In dem Dokument (3) ist eine Verfahren zur Herstellung schlagfester und zugleich transluzenter Polystyrole beschrieben, wobei als Elastomeres Mischungen aus Polybutadien und Styrol-Butadien-Zwei-Blockcopolymersaten verwendet werden, WOBEI DIE WEICHPHASE IN FORM VON KAPSELTEILCHEN VORLIEGT. Im Falle des unter (4) genannten Verfahrens wird eine Weichphase erhalten, die überwiegend aus Tropfenteilchen besteht. Um eine solche Morphologie zu erhalten, war es jedoch erforderlich, eine Mischung von zwei Kautschuken zu verwenden.

Es bestand daher die Aufgabe, schlagfestes Polystyrol mit Tropfenteilchen-Morphologie herzustellen, das ohne die teureren Styrol-Butadien-Zwei-Blockcopolymere auskommt und dennoch mechanisch hochwertig ist.

Die Erfindung betrifft daher eine schlagfeste thermoplastische Formmasse, enthaltend, jeweils bezogen auf die Formmasse aus A + B,

A) eine Hartmatrix aus mindestens einem Polymeren eines Monovinylaromaten in einem Anteil von 60 bis 95 Gew.% und

B) eine darin verteilte Weichphase in einem Anteil von 5 bis 40 Gew.%, mit der Maßgabe, daß die Weichphase aus Tropfenteilchen besteht, die eine mittlere Teilchengröße, bestimmt als d-Wert des Volumenmittels, zu mehr als 80 % (Zahlenmittel) im Bereich von 0,01 bis 0,3 µm aufweisen, und wobei die Weichphase mindestens ein Pfropfmischpolymerisat aus dem das Polymere der Hartmatrix aufbauenden Monomeren und einem elastomeren Polymerisat darstellt,

wie sie erhalten wird durch mit peroxidischen Initiatoren gestartete radikalische Polymerisation des die Hartmatrix A aufbauenden monovinylaromatischen Monomeren in Gegenwart von ausschließlich Homopoly-

EP 0 259 623 B1

butadien, das ein mittleres Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von 35.000 bis 100.000 aufweist, in der Weise, daß in einer ersten Stufe innerhalb von 3 bis 6 Stunden bei einer Temperatur von 50 bis 200 °C in Lösung unter Rühren bis zu einem Umsatz von 20 bis 40 % und Phasenumkehr und danach in einer zweiten Stufe in wäßriger Suspension polymerisiert wird.

- 5 Nachstehend werden die am Aufbau der erfindungsgemäßen Formmasse beteiligten Komponenten, d.h. insbesondere die Morphologie der erfindungsgemäßen Formmasse, sowie das Verfahren zu deren Herstellung und die dafür erforderlichen Ausgangsstoffe und Hilfsmittel beschrieben.

Komponente A

- 10 Die erfindungsgemäße Formmasse ist aus einer Hartmatrix aus dem Polymeren eines monovinylaromatischen Monomeren aufgebaut. Diese Hartmatrix macht, bezogen auf die Formmasse, aus den Komponenten A+B, 60 bis 95 Gew.%, aus. Als vinylaromatisches Monomeres zum Aufbau der Hartmatrix kommt insbesondere Styrol in Frage. Es können jedoch auch α -Methylstyrol oder p-Methylstyrol oder Mischungen
15 substituierter Styrole verwendet werden; bevorzugt ist jedoch die ausschließliche Verwendung von Styrol, so daß die Hartmatrix bevorzugt aus Polystyrol besteht.

- Die Hartmatrix entsteht in an sich bekannter Weise bei der Herstellung der Formmasse dadurch, daß die Komponente B, d.h. der dieser zugrundeliegende Kautschuk, nämlich Polybutadien in Gegenwart des die Hartmatrix später aufbauenden Monomeren mit Initiatoren radikalisch gestartet und polymerisiert wird.
20 Dabei bildet sich ein Pfropfmischpolymerisat des Kautschuks (Weichphase) und der ungepropfte Teil, die Hartmatrix. Die Hartmatrix kann Viskositätszahlen, V_z , im Bereich von 50 bis 140, insbesondere im Bereich von 70 bis 120 aufweisen. Dies entspricht mittleren Molgewichten (M_w) im Bereich von 100.000 bis 350.000, insbesondere 150.000 bis 300.000.

25 Komponente B

- Die erfindungsgemäße Formmasse weist als Komponente B eine Weichphase auf, die fein dispergiert in der Hartmatrix vorliegt. Die Art und Weise, wie eine Weichphase in einer Hartmatrix dispergiert werden kann, ist dem Fachmann geläufig. Die Weichphase ist in einem Anteil von 5 bis 40 Gew.%, vorzugsweise
30 von 5 bis 30 Gew.%, in der Hartmatrix vorhanden. Außerdem weist diese Weichphase eine mittlere Teilchengröße im Bereich von 0,01 bis 0,30 μ m, vorzugsweise im Bereich von 0,02 bis 0,20 μ m auf. Bei dem genannten Teilchengrößenbereich handelt es sich um die mittlere Teilchengröße.

- Die mittlere Teilchengröße (Gewichtsmittel) der dispersen Weichkomponenten-Phase wurde bestimmt durch Auszählen und Mitteln der zur gleichen Größenklasse (konst. Intervallbreite) gehörigen Teilchen aus
35 elektronenmikroskopischen Dünnschichtaufnahmen. Mit den Volumina der Teilchen (3. Potenz des scheinbaren Durchmessers) innerhalb der Intervalle wird die Verteilungssummenkurve bestimmt. Beim 50 %-Ordinatenwert kann auf die Abszisse der Äquivalentdurchmesser dann abgegriffen werden. Die angegebenen mittleren Durchmesser stellen dabei einen Mittelwert von mindestens 5000 Teilchen dar.

- Bei der Weichphase handelt es sich somit um ein Pfropfmischpolymerisat aus dem(n) Monomeren der
40 Hartmatrix, d.h. insbesondere von Styrol, auf Polybutadien.

- Als die Weichphase aufbauende Komponente ist somit ausschließlich Polybutadien bzw. dessen Pfropfmischpolymerisat mit vorzugsweise Styrol zu nennen. Als Grundlage der Pfropfung sind Polybutadiene geeignet vom medium- oder high-cis-Typ mit Molekulargewichten im Bereich von 35.000 bis 100.000.
45 (Gewichtsmittel) vorzugsweise werden medium-cis-Polybutadiene mit Molekulargewichten von 40.000 bis 100.000 eingesetzt. In der Regel entstehen praktisch ausschließlich Tropfteilchen als Weichphase, wenn man Molekulargewichte im angegebenen Bereich verwendet. Im Bereich oberhalb von 100.000 für das Molekulargewicht entstehen zunehmend geringere Anteile an Kapselteilchen. Die Menge der Kapselteilchen hängt aber auch etwas von den Verfahrensbedingungen ab.

- Der Polybutadiengehalt liegt im Bereich von 3 bis 25 Gew.%, bevorzugt von 6 bis 15 Gew.%, jeweils
50 bezogen auf die Formmasse.

- Die erfindungsgemäße Formmasse hebt sich durch eine besondere Morphologie von bekannten Formmassen ab. So zeigt die erfindungsgemäße Formmasse eine dispergierte Weichphase, die mehr als 80 %, vorzugsweise mehr als 90 % (Zahlenmittel) Tropfteilchen, feststellbar auf einer Elmi-Aufnahme,
55 eingeschlossenes (okkludiertes) Polystyrol enthalten. Sie sind vollständig mit Kautschuk aufgefüllt. Unter Tropfteilchen im Sinne der vorliegenden Erfindung werden Teilchen im Größenbereich von 0,01 bis 0,30 μ m, vorzugsweise von 0,2 bis 0,20 μ m, verstanden.

EP 0 259 623 B1

Aufbau der erfindungsgemäßen Formmasse

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Formmasse erfolgt durch Polymerisation des die Hartmatrix aufbauenden Monomeren, d.h. insbesondere von Styrol in Gegenwart von Polybutadien. Die Polymerisation wird unter Verwendung der üblichen peroxidischen Initiatoren durchgeführt. Sie kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden, wobei die diskontinuierliche Verfahrensführung bevorzugt ist. Bevorzugt ist ferner die Durchführung in einem Zweistufenverfahren, wobei die erste Verfahrensstufe in Masse, gegebenenfalls unter Verwendung eines Lösungsmittels erfolgt und die zweite Stufe in Suspension durchgeführt wird. Verfahren zur kontinuierlichen Durchführung sind in der DE-AS 17 70 392 (Rührkessel-Turmkaskade) hinreichend beschrieben, so daß der Verweis auf diese Druckschrift genügen mag. Ein diskontinuierliches Verfahren zur Herstellung von transluzentem, schlagfestem Polystyrol ist in der DE-AS 26 13 352 beschrieben, so daß der Fachmann darauf zurückgreifen kann.

Bei dem bevorzugten, diskontinuierlichen Verfahren wird in erster Stufe in Gegenwart von peroxidischen Radikale bildenden Initiatoren polymerisiert. Als solche Initiatoren kommen solche aus der Gruppe der Alkyl- oder Acylperoxide, wie Hydroperoxide, Perester oder Peroxycarbonate in Betracht. Vorzugsweise werden die pfropfaktiven Initiatoren Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat oder das tert.-Butylperbenzoat angewendet. Die Initiatoren werden in Mengen von 0,02 bis 0,2 Gew.%, bezogen auf die Monomeren, angewendet. Die Anwendung von Initiatoren ist dem Fachmann bekannt; es ist ihm außerdem bekannt, den Zerfall der Initiatoren entweder durch Zusätze wie Amine, oder aber durch Wahl geeigneter Temperaturintervalle zu beschleunigen, um die Pfropfaktivität zu erhöhen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in Gegenwart von Kettenüberträgern durchgeführt werden. Es kommen hierzu die üblicherweise verwendeten Mercaptane mit 4 bis 18 C-Atomen in Betracht. Von den genannten Mercaptanen haben sich besonders das n-Butylmercaptan, das n-Octylmercaptan sowie das n- oder t-Dodecylmercaptan bewährt. Die Mercaptane werden in Mengen von 0,01 bis 0,3 Gew.%, bezogen auf die Monomeren angewendet. Vorzugsweise werden keine Regler angewendet.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in Gegenwart von Schmiermitteln, insbesondere von Mineralölen, durchgeführt werden. Vorzugsweise werden diese Mittel bereits dem Reaktionsansatz zugesetzt. In Betracht kommen insbesondere Weißöle, d.h. aromatenarme technische Weißöle bzw. aromatenfreies medizinisches Weißöl; letzteres insbesondere, wenn die nach dem Verfahren enthaltenen schlagzähnen Polystyrole zur Herstellung von Formteilen Verwendung finden, die den lebensmittelgerechten Bedingungen im Verpackungssektor genügen müssen. Auch Stabilisatoren können während der Polymerisation zugegen sein. In Betracht kommen vor allem die dem Fachmann bekannten sterisch gehinderten Phenole in üblichen Mengen.

Bei dem Verfahren wird in der ersten Stufe innerhalb von 3 bis 6 Stunden bis zu einem Umsatz von 20 bis 40 %, vorzugsweise von 25 bis 35 %, bezogen auf das Monomere polymerisiert. Die Polymerisation wird bei erhöhter Temperatur durchgeführt, wobei darunter Temperaturen im Bereich von 50 bis 200 °C, insbesondere im Bereich von 60 bis 150 °C zu verstehen sind. Der Fachmann weiß, wie er bei bestimmter Verfahrensführung aus den genannten Temperaturintervallen die für das Verfahren erforderliche Temperatur bei Verwendung bestimmter Initiatoren oder bei Zielrichtung bestimmter Produkte herauszuwählen hat. Das Verfahren kann isothermisch oder mit einem Temperaturprofil betrieben werden.

Die erste Stufe wird in einem Reaktor unter Rühren durchgeführt, wobei die Polymerisation so abläuft, daß nach einem bestimmten Umsatz sich zwei Phasen ausbilden, nämlich eine kohärente Kautschuk-Styrol-Phase und eine nichtkohärente Polystyrol-Styrol-Phase. Bei Steigerung des Umsatzes tritt eine Phaseninversion ein, wobei nun die Polystyrol-Phase kohärent und die Kautschuk-Styrol-Phase nichtkohärent ist.

Solche Vorgänge sind bekannt und beispielsweise in Echte, Haaf, Hambrecht; Angew. Chemie 93 (4), 372-388 (1981) beschrieben. Nach der Phaseninversion muß weiter geführt werden, also durch geeignete, dem Fachmann bekannte Scherbedingungen die jeweils angestrebte mittlere Teilchengröße erreicht werden. Die hierfür erforderlichen Scherbedingungen sind abhängig u.a. von der gegebenen Reaktorgröße, dem Füllgrad, der Art der Füllung und der Viskosität sowie der Art des Rührorgans. Die Scherbedingungen können vom Fachmann anhand weniger Versuche festgelegt werden. Hierzu finden sich Hinweise in Freeguard; J. Appl. Pol. Sci. 15, 1649 (1971).

Die Scherbedingungen werden so gewählt, daß sich innerhalb des modifizierten Polystyrols eine dispergierte Weichkomponente ausgebildet hat mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,01 bis 0,3 µm. Es ist hierbei der d_{50} -Wert als Volumenmittel zu verstehen, wie es durch die bereits beschriebene Bildanalyse bestimmt wird. Vorzugsweise kann die mittlere Teilchengröße auch im Bereich von 0,1 bis 0,2 µm liegen. Das Ergebnis der Polymerisation der ersten Stufe ist ein Reaktionsprodukt, worin ein Pfropfmischpolymerisat von Styrol auf das kautschukartige Polymerisat, das die Weichphase bildet, enthalten ist. Diese Weichphase ist in der Hartmatrix, also dem Polystyrol, fein verteilt und kann auf Eimi-Aufnahmen von



EP 0 259 623 B1

Dünnschnitten dargestellt werden. Die Teilchen sind sogenannte Tropfteilchen. Sie stellen kompakte Kautschukügelchen dar, die auch elliptische Form haben können und keine Polystyroleinschlüsse enthalten.

Das Reaktionsprodukt der ersten Stufe wird nun in einer zweiten Stufe in wäßriger Suspension zu Ende polymerisiert. Die wäßrige Phase der Suspension beträgt das 0,75- bis 2-fache der Phase des Reaktionsproduktes der ersten Stufe. Die wäßrige Phase enthält die üblichen wasserlöslichen Suspensionsmittel, wie Methylcellulose, Oxypropylcellulose, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon oder auch unlösliche anorganische Dispergiermittel wie Bariumsulfat. Bei löslichen Dispergiermitteln verwendet man im allgemeinen zwischen 0,05 bis 2 Gew.% des Mittels, bezogen auf die Dispersion. Der Reaktor wird in der zweiten Phase ebenfalls gerührt, so daß sich ein Perlpolymerisat ausbildet. Derartige Arbeitsweisen sind bekannt. Sie sind beispielsweise in DE-AS 26 13 352 beschrieben. Die Polymerisation wird in einem Temperaturbereich von 50 bis 200 °C vorgenommen. Man kann isotherm polymerisieren aber auch mit ansteigendem Temperaturprofil. Es ist erforderlich, dem Reaktionsansatz vor dem Dispergieren einen in Radikale zerfallenden Initiator zuzusetzen. In Frage kommen die gleichen Initiatoren, wie sie oben bei der Schilderung der ersten Verfahrensstufe verwendet werden. Im allgemeinen wird so gearbeitet, daß 0,01 bis 0,30 Gewichtsteile Initiator, bezogen auf die Monomeren in der ersten Verfahrensstufe und 0,01 bis 0,20 Gewichtsteile, bezogen auf die Gewichtsteile der Monomeren in der zweiten Verfahrensstufe Verwendung finden.

Im Anschluß an die Polymerisation wird das Polymerisat in üblicher Weise gewonnen. Dies kann z.B. durch Entgasen der Mischung auf einem Entgasungsextruder entstehen, indem das Reaktionsprodukt von überschüssigem Styrol und gegebenenfalls von Lösungsmittel befreit wird. Man wählt dabei Temperaturen von 180 bis 280 °C und in der letzten Entgasungsstufe Drücke von 2 bis 80 mbar an.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen schlagfesten und gegebenenfalls transluzenten Polystyrole können nach den für Thermoplaste bekannten Verfahren verarbeitet werden, z.B. durch Extrudieren, Spritzgießen, Kalandrieren, Hohlkörperblasen, Pressen oder Sintern. Besonders bevorzugt werden aus dem nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Produkten geformte Gebilde durch Spritzgießen hergestellt. Insbesondere eignen sich transluzente Produkte zur Herstellung von Folien für den Verpackungsbereich, z.B. solche, die im Nahrungsmittelbereich Verwendung finden.

Für die Herstellung der Formmasse der vorliegenden Erfindung können zusätzlich zu den bekannten Hilfsmitteln, wie Mineralöle, Molekulargewichtsregler, und Antioxidantien, ferner noch Gleitmittel, wie Zinkstearat und andere Stearate bzw. andere übliche Hilfsmittel verwendet werden. Auch für die Verarbeitung der erhaltenen Reaktionsprodukte kann der Fachmann die bekannten Zusatzstoffe verwenden. Als solche seien genannt für die Herstellung von Formteilen aus der Formmasse: Farbstoffe, Antioxidantien, Stabilisatoren, eventuell Flammenschutzmittel in den dem Fachmann geläufigen Mengen.

Die in den Beispielen und Vergleichsversuchen beschriebenen Parameter wurden wie folgt bestimmt:

1. Lochkerbschlagzähigkeit, a_{KL} , in kJ/m^2 nach DIN 53 753
2. Reißdehnung in % nach DIN 53 455
3. Streckspannung in N/mm^2 nach DIN 53 455
4. Vicattemperatur in °C nach DIN 53 460
5. Transluzenz

Zur Bewertung der Transluzenz der beim erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Produkte wird zunächst eine Skala erstellt. Diese Skala umfaßt die Werte 1 bis 9 in der folgenden Tabelle 1, wobei die niedrigeren Werte eine gute Transluzenz repräsentieren. Um die in der Tabelle 1 angeführten Werte zu erzielen, wurde ein handelsübliches schlagfestes Polystyrol (Produkt A), das 15 Gew.% eines Styrol-Butadien-Blockkautschuks mit Kapselteilchenmorphologie (Typ Buna BL 6533) mit 60 Gew.% Butadien enthielt, zugrundegelegt (Benotung 4). Abmischungen dieses Produktes A in den in der Tabelle 1 genannten Gewichtsverhältnissen mit Standardpolystyrol der VZ 96 [ml/g] ergaben die Werte von 3 bis 1 für die Transluzenz. Durch Abmischung des genannten Standardpolystyrols mit einem schlagfesten Polystyrol mit Zellenteilchenmorphologie (Produkt B: Polystyrol 476 L der BASF; Handelsprodukt; thermisch hergestellt), das 8 Gew.% Polybutadien enthält, wurden höhere Werte der Transluzenz erzielt; vgl. die Werte 5 bis 9 in der Tabelle.

Von Proben der erfindungsgemäßen Produkte der Beispiele und der Vergleichsversuche wurden Preßplättchen hergestellt und visuell mit den entsprechenden Preßplättchen des Standards der Skala verglichen.

EP 0 259 623 B1

Tabelle 1

5	Note für die	Produkt	Abmischung in Gew.-Teilchen	Produkt
	Transluzenz	A	Standardpolystyrol	B
	1	20	80	0
	2	40	60	0
10	3	60	40	0
	4	100	0	0
	5	96	0	4
	6	92	0	8
15	7	88	0	12
	8	84	0	16
	9	80	0	20

20

Demnach nimmt die Transluzenz von 9 nach 1 hin zu.

6. Von den Proben der Beispiele und Versuche wurden in bekannter Weise elektronenmikroskopische Dünnschichtaufnahmen angefertigt, die zur Bestimmung der Teilchengröße, Verteilung und Zahlenmittel der Weichphase dienen.

25 7. Die Bestimmung der Viskositätszahl, VZ, der Hartmatrix erfolgt analog DIN 53 726. An 0,5 g Material in 100 ml Toluol wird bei 25 °C die rel. Viskosität gemessen.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen und Vergleichsversuchen näher erläutert. Alle darin angegebenen Teile und Prozente beziehen sich, sofern nichts anderes vermerkt ist, auf das Gewicht.

30

Beispiele 1 und 2 und Vergleichsversuche I bis IV

Zur Durchführung der Beispiele und von Vergleichsversuchen wurden folgende durch anionische Polymerisation von Butadien in Hexan mit sec. Butyllithium hergestellte Polybutadiene verwendet:

35

	Molgewicht (Gewichtsmittel)
b ₁	36.000
b ₂	99.000
b ₃	170.000
b ₄	260.000

40

45 Zur Durchführung der Versuche wurden jeweils 8 Gew.-Teile Polybutadien, der in der Tabelle 2 genannten Art, 89,7 Gew.-Teile Styrol und 2,3 Gew.-Teile eines medizin. Weißöls in den nachfolgend beschriebenen Reaktionskessel vorgelegt (Summe des Ansatzes = 1,2 kg). Außerdem wurden dem Reaktionsansatz zusätzlich noch 0,12 Teile eines sterisch gehinderten Phenoles als Stabilisator (Irganox 1076) zugefügt.

50 In einem mit einem Anker-Rührer ausgestatteten Kessel mit einem Fassungsvermögen von 5 Litern wurden die genannten Ausgangsmischungen jeweils bei 86 °C isotherm und bei 200 Rührerumdrehungen/Minute bis zu einem Umsatz von 35 Gew.%, bezogen auf Styrol, d.h. in Masse, polymerisiert. Bei Durchführung der Polymerisation ohne Starter wurde die Reaktion bei 123 °C in Gegenwart von 0,1 % tert.-Dodecylmercaptan als Regler ausgeführt (Vergleichsversuche I und II). Danach wird in wäßriger Suspension weiterpolymerisiert. Hierzu werden 0,1 Teile Benzoylperoxid und pro Kilogramm des Ansatzes 900 ml Wasser, 9,0 g eines Suspensionshilfsmittels auf Basis von Ethylenoxid (Luviskol K 90) und 1,8 g Natriumphosphat zugegeben. In Suspension wurde bei einem Füllgrad von 90 % bei 300 Rührerumdrehungen/Minute jeweils isotherm 3 Stunden bei 110 °C, 3 Stunden bei 130 °C und 4 Stunden bei 140 °C bis zu einem Umsatz von 100 %, bezogen auf Styrol, polymerisiert.

55

EP 0 259 623 B1

Beispiele 1 und 2

In beiden Versuchen wurden Polybutadiene im beanspruchten Bereich des Molekulargewichts \bar{M}_w von 38.000 und 99.000 eingesetzt und nach der angegebenen Vorschrift in Gegenwart von 0,1 % BPO als Initiator umgesetzt. Bei beiden Ansätzen entsteht praktisch ausschließlich (100 % Zahlenmittel) die bereits beschriebenen Tropfenteilchenmorphologie. Abb. 1 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme des Produkts aus Beispiel 2. Die analoge Morphologie entsteht in Beispiel 1.

Wie den d_{50} -Werten von Tabelle 2 zu entnehmen ist, liegen die bildanalytisch bestimmten mittleren Teilchengrößen bei 0,17 bzw. 0,14 μm , sind also am geringsten im Vergleich zu den anderen Vergleichsversuchen, die andere Morphologien besitzen. Dies spiegelt sich auch wider in den Werten für die Streckspannung, die bei diesen beiden Beispielen am höchsten sind.

Die geringe Größe der Teilchen bedeutet, wie dem Fachmann sofort einsichtig ist, daß damit über ein einfaches Verfahren unter Verwendung von Homopolybutadien anstelle von Blockkautschuken, hochglänzende Produkte zugänglich sind, wie sie für Tropfenteilchenmorphologie typisch ist. Der geringe Durchmesser der Kautschukteilchen führt weiterhin dazu, daß Produkte mit erhöhter Transluzenz entstehen, wie die Transluzenzwerte von 8 bzw. 5,5 zeigen.

Vergleichsversuche I und II

Diese Vergleichsversuche sollen belegen, daß die peroxidische Initiierung für die Ausbildung von Tropfenteilchen essentiell ist. In Vergleichsversuch II bilden sich die typischen Zellteilchen, d.h. Polystyrol-Okklusionen enthaltende Kautschukteilchen (vgl. Abb. 2). Ihre Teilchengröße liegt bei 2,3 μm , der Glanz ist schlecht.

In Vergleichsversuch I, bei Einsatz des Kautschuks mit $\bar{M}_w = 38.000$, bilden sich ebenfalls keine Tropfenteilchen, sondern es entstehen aufgrund ungenügender Pfröpfung und schlechter Vernetzung des niedermolekularen Polybutadiens koaleszierte, unregelmäßig geformte Partikel der Weichkomponente.

In beiden Beispielen ist der Transluzenzwert > 9 , wie bei thermisch gefahrenen Ansätzen üblich.

Vergleichsversuch III

Dieser Versuch zeigt, daß die Bildung von Tropfenteilchen an den angegebenen Molgewichtsbereich des Polybutadien gebunden ist. Das Molekulargewicht des hier eingesetzten Polybutadiens von 170.000 liegt außerhalb dieses Bereiches, so daß sich keine Tropfenteilchen mehr bilden, sondern die auch bei Einsatz kommerzieller Kautschuke bekannten Kapselteilchen entstehen, eine Morphologie bei der die Weichkomponentenpartikel lediglich eine Polystyrolokklusion enthalten, die von einer dünnen Kautschukhülle umgeben ist (vgl. Abb. 3).

Vergleichsversuch IV

Dieser Versuch zeigt, daß in Mischungen aus einem Polybutadien, das zu Tropfenteilchenmorphologien führen sollte und solche, die aufgrund ihres Molekulargewichts andere Morphologien bilden, die auftretende Weichkomponentenstruktur vom mittleren Molekulargewicht der Mischung bestimmt wird. Dieses beträgt im vorliegenden Beispiel 180.000, entspricht damit nahezu Vergleichsversuch III und es bildet sich daher wie dort eine reine Kapselteilchenstruktur der Weichkomponente aus. Für den Morphologietyp ist also nicht die Breite der Verteilung des Polybutadiens entscheidend, sondern das mittlere Molekulargewicht (Gewichtsmittel). Es kommt zu keiner Ausbildung von Mischmorphologien.

In den Abbildungen 1 bis 3 wurde jeweils die Vergrößerung 1:10.000 gewählt, so daß 1 μm einem Zentimeter entspricht.

EP 0 259 623 B1

Tabelle 2

5	Beispiele		Vergleichsversuche			
	1	2	I	II	III	IV
	Polybutadien					
	(Gew.-Teile)					
10	Art PB	b ₁	b ₂	b ₁	b ₂	b ₃
						1/3 (b ₂ +b ₃ +b ₄)
	BPO (Z)	0,1	0,1	-	-	0,1
	TDM (Z)	-	-	0,1	0,1	-
15	Streckspannung (N/mm ²)	35,3	34,3	29,1	26,2	33,9
	Reißfestigkeit (Z)	30,1	28,5	20,9	19,1	27,5
	Reißdehnung (Z)	7,0	8,0	9,6	9,7	9,0
	Vicattemp. (°C)	91,0	93,0	86,8	89,1	91,6
20	a _{KL} (kJ/m ²)	5,1	5,7	3,8	8,7	7,1
	Transluzenz	8	5,5	>9	>9	4
	d ₅₀ (µm)	0,17	0,14	0,28	2,3	0,20
25	Morphologie der Teilchen	Tropfen	Tropfen	nicht def.	Zellen	Kapsel

Patentansprüche

- 30 1. Schlagfeste thermoplastische Formmasse, enthaltend, jeweils bezogen auf die Formmasse aus A+B,
 A) eine Hartmatrix aus mindestens einem Polymeren eines Monovinylaromaten in einem Anteil von 60 bis 95 Gew.% und
 B) eine darin verteilte Weichphase in einem Anteil von 5 bis 40 Gew.%, mit der Maßgabe daß
 35 die Weichphase aus Tropfenteilchen besteht, die eine mittlere Teilchengröße, bestimmt als d-Wert des Volumenmittels zu mehr als 80 % (Zahlenmittel) im Bereich von 0,01 bis 0,3 µm aufweisen, und wobei die Weichphase mindestens ein Pfropfmischpolymerisat aus dem das Polymere der Hartmatrix aufbauenden Monomeren und einem elastomeren Polymerisat darstellt,
- 40 wie sie erhalten wird durch mit peroxidischen Initiatoren gestartete radikalische Polymerisation des die Hartmatrix A aufbauenden monovinylaromatischen Monomeren in Gegenwart von ausschließlich Homopolybutadien, das ein mittleres Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von 35.000 bis 100.000 aufweist, in der Weise, daß in einer ersten Stufe innerhalb von 3 bis 8 Stunden bei einer Temperatur von 50 bis 200 °C in Lösung unter Rühren bis zu einem Umsatz von 20 bis 40 % und Phasenumkehr und danach
 45 in einer zweiten Stufe in wäßriger Suspension polymerisiert wird.

2. Verwendung der Formmasse nach Anspruch 1 zur Herstellung von geformten Gebilden.

Claims

- 50 1. An impact resistant thermo-plastic molding material containing, based in each case on the molding material of
 A + B,
 A) a hard matrix of at least one polymer of a monovinylaromatic in an amount of from 60 to 95% by weight and
 55 B) a soft phase, distributed therein, in an amount of from 5 to 40% by weight, with the proviso that the soft phase consists of drop particles, more than 80% (number average) of which have a mean particle size, determined as the d value of the volume average, of from 0.01 to 0.3 µm, the soft phase



EP 0 259 623 B1

comprising at least one graft copolymer of the monomer forming the polymer of the hard matrix and one elastomeric polymer,

as obtained by peroxide-initiated free radical polymerization of the monovinylaromatic monomer forming the hard matrix A, in the presence of exclusively homopolybutadiene which has a weight average molecular weight of from 35,000 to 100,000, in such a manner that polymerization is carried out in a first stage in the course of from 3 to 6 hours at from 50 to 200 °C in solution while stirring until a conversion of from 20 to 40% and phase inversion have been achieved and polymerization is then effected in a second stage in aqueous suspension.

2. Use of a molding material as claimed in claim 1 for the production of shaped structures.

Revendications

1. Matière à mouler thermoplastique, résistant au choc, qui contient, à chaque fois par rapport à la matière à mouler constituée de A + B,

A) une matrice dure d'au moins un polymère d'un monomère vinylaromatique en une proportion de 60 à 95% en poids et

B) une phase molle qui y est répartie en une proportion de 5 à 40% en poids, avec la condition que la phase molle se compose de particules en forme de gouttelettes qui possèdent un calibre moyen, déterminé sous forme de valeur d de la moyenne volumique pour plus de 80% (moyenne en nombre) qui fluctue dans la plage de 0,01 à 0,3 µm et la phase molle constitue au moins un copolymère de greffage entre un polymère élastomère et le monomère constituant la matrice dure du polymère.

comme on l'obtient par la polymérisation radicalaire amorcée par des amorceurs peroxydiques du monomère monovinylaromatique constituant la matrice dure A, en la présence exclusive d'homopolybutadiène qui possède un poids moléculaire moyen (moyenne en poids) de 35.000 à 100.000, en une manière telle qu'au cours d'une première étape, on procède à la polymérisation en l'espace de 3 à 6 heures et à une température de 50 à 200 °V, en solution et sous agitation, jusqu'à une conversion de 20 à 40% et une inversion de phases et on poursuit ensuite la polymérisation en suspension aqueuse au cours d'une seconde étape.

2. Utilisation de la matière à mouler selon la revendication 1 pour la fabrication d'articles moulés.



EP 0 259 623 B1

Abb. 1

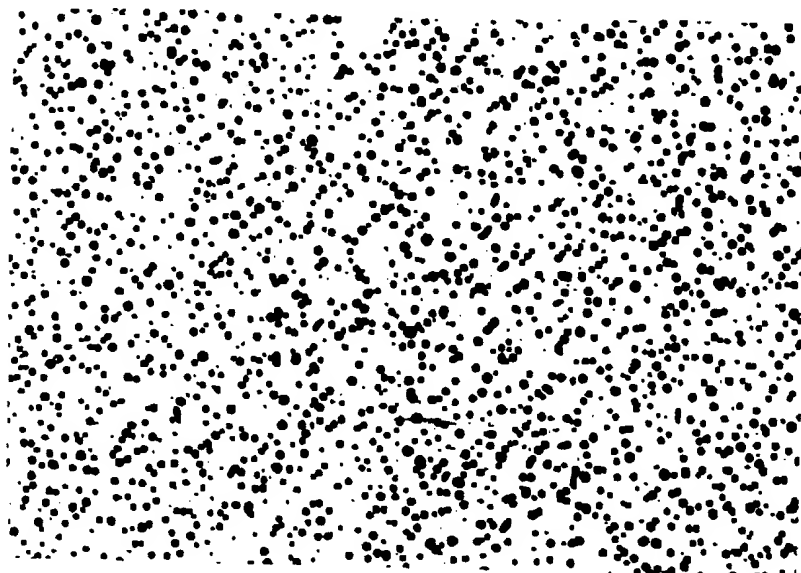
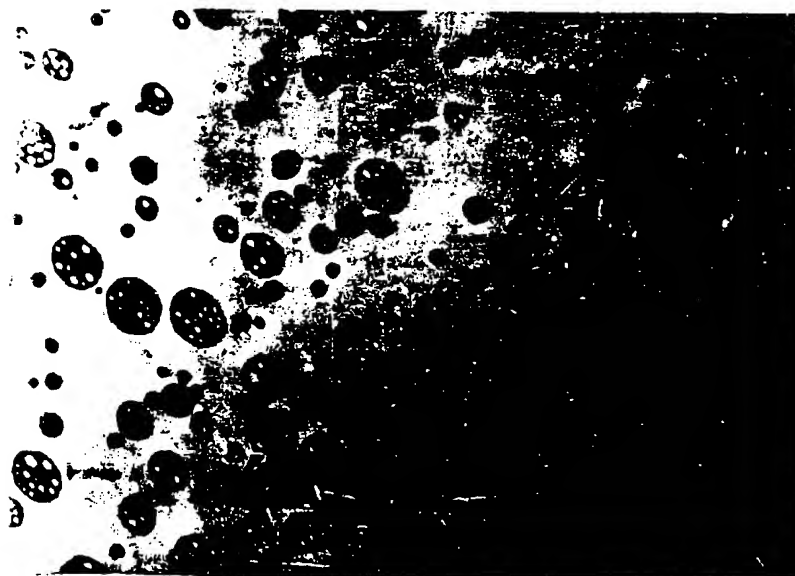


Abb.2





EP 0 259 623 B1

Abb. 3





PATENT NO EP (UK).....**0259623**

THE BRITISH LIBRARY
SCIENCE REFERENCE AND INFORMATION SERVICE

TRANSLATION OF EUROPEAN PATENT (UK)
UNDER SECTION 77 (6) (a)

Date of Publication of the Translation.....

For official use



Your reference

SGH

Notes

Please type, or write in dark ink using CAPITAL letters.

A prescribed fee is payable with this form. For details, please contact the Patent Office (telephone 071-438 4700).

Paragraph 1 of Schedule 4 to the Patents Rules 1990 governs the completion and filing of this form.

This form must be filed in duplicate and must be accompanied by a translation into English, in duplicate, of:

- the whole description
- those claims appropriate to the UK (in the language of the proceedings)

including all drawings, whether or not these contain any textual matter but excluding the front page which contains bibliographic information. The translation must be verified to the satisfaction of the Comptroller as corresponding to the original text.

**The
Patent
Office**

**Filing of translation of
European Patent (UK) under
Section 77(6)(a)**

Form 54/77

Patents Act 1977

① European Patent number

- 1 Please give the European Patent number:

0,259,623

② Proprietor's details

- 2 Please give the full name(s) and address(es) of the proprietor(s) of the European Patent (UK):

Name BASF AKTIENGESELLSCHAFT

Address CARL-BOSCH-STRASSE 38,
W-6700 LUDWIGSHAFEN,
GERMANY.

Postcode

ADP number
(if known):

③ European Patent Bulletin date

- 3 Please give the date on which the mention of the grant of the European Patent (UK) was published in the European Patent Bulletin or, if it has not yet been published, the date on which it will be published:

Date

3 FEB 1993
(day month year)

Please turn over ➡

4 Agent's details

4 Please give name of agent (if any):

J.Y. & G.W. JOHNSON

5 An address for service in the United Kingdom must be supplied.

5 Address for service

5 Please give a name and address in the United Kingdom to which all correspondence will be sent:

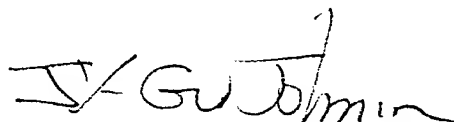
Name J.Y. & G.W. JOHNSON,

Address FURNIVAL HOUSE,
14-18 HIGH HOLBORN,
LONDON

ADP number
(if known) 076001

Postcode WC1V 6DE

Signature



Please sign here →

Signed

Date 9 FEB 1993
(day month year)

Reminder

Have you attached:

- ☒ one duplicate copy of this form?
- ☒ two copies of the translation including any drawings (verified to the satisfaction of the Comptroller)?
- ☐ any continuation sheets (if appropriate)?

PATENTS ACT 1977

and

PATENTS (AMENDMENT) RULES 1987

I, Donald Joseph Edgar MULLEN, B.Sc., Ph.D., M.R.S.C.,
translator to Randall Woolcott Services plc of Europa House,
Marsham Way, Gerrards Cross, Buckinghamshire, England, hereby
declare that I am conversant with the German and English
languages and that to the best of my knowledge and belief the
accompanying document is a true translation of the text on which
the European Patent Office intends to grant or has granted
European Patent No. 0,259,623
in the name of BASF Aktiengesellschaft

Signed this 5th day of February 1993

D. Mullen

D. J. E. MULLEN

The present invention relates to a thermoplastic, impact-resistant molding material which is suitable for applications in which high surface gloss is desired. It is furthermore distinguished by high translucence. The molding material is composed of a rigid matrix of a polymer of a monovinylaromatic in an amount of from 60 to 95% by weight, based on the molding material. A flexible phase which has a mean particle size of from 0.01 to 0.30 μm is distributed in an amount of from 5 to 40% by weight, based on the molding material, in this molding material. This flexible phase is a graft copolymer of the monomer or monomers of the rigid phase and an elastomeric polymer.

The relevant prior art includes: (1) A. Echte; Ang. Makr. Chem. 58/59 (1977), 175, EP-A-143 500, DE-A-34 09 656 (3) and the previously unpublished EP-A-196 013 (4) (see below).

(1) discusses the morphology of high impact, ie. rubber-modified, polystyrene. It states that the domain structure of the rubber phase immediately before the phase inversion is decisive for the formation of particular particle types. The domain structure itself is in turn dependent on the composition of the flexible component, ie. the amount of block polystyrene and/or of ongrafted [sic] polystyrene immediately before the phase inversion is decisive for the morphology. The various rubber particle types are classified as cellular particles, coil particles, capsule particles, filamentary particles and drop particles. The last-mentioned particle type forms when the polystyrene content of the flexible component at the time of phase inversion is greater than 85% by weight. This can be realized either by using styrene/butadiene two-block copolymers having a correspondingly high styrene content or by carrying out the grafting onto the flexible component under very efficient conditions. The use of styrene/butadiene two-block copolymers having a styrene content of more than

70% by weight is most suitable. This rubber is dissolved in styrene. Subsequently, thermal or free radical polymerization of this solution is carried out, polystyrene being additionally grafted onto the two-block copolymer. High impact polystyrene having a drop particle morphology results. Owing to the very small particle size of the flexible component ($< 0.3 \mu\text{m}$), which is in the range of grafted emulsion rubbers, the products have high gloss and greater translucence.

The disadvantage of the method described in (1) for obtaining highly glossy, translucent and high impact polystyrene is the fact that relatively large amounts of styrene/butadiene two-block copolymers have to be used in order to ensure that the product has sufficient impact strength. This is because, inter alia, the amount of polybutadiene, free or chemically bonded, in the end product is critical for the impact strength. In order, for example, to obtain 9% by weight of polybutadiene in the end product, 30% by weight of a styrene-containing styrene/butadiene two-block copolymer must be used. This leads to a corresponding increase in the cost of the desired molding materials.

The method according to (2) leads to molding materials whose rubber component consists of capsule particles, which are suitable for smooth, glossy surfaces. However, the transparency of the known materials appears unsatisfactory.

Document (3) describes a process for the preparation of polystyrenes which have high impact strength and are at the same time translucent, the elastomer used being a mixture of polybutadiene and styrene/butadiene two-block copolymers and the flexible phase being in the form of capsule particles. In the case of the process stated under (4), a flexible phase which consists predominantly of drop particles is obtained. To obtain such a morphology, however, it was necessary to use a mixture of two rubbers.

It is an object of the present invention to prepare high impact polystyrene which has a drop particle morphology and manages without the more expensive styrene/butadiene two-block copolymers but nevertheless has high mechanical strength.

We have found that this object is achieved by an impact-resistant thermoplastic molding material containing, based in each case on the molding material of A + B,

A) a rigid matrix of at least one polymer of a monovinylaromatic in an amount of from 60 to 95% by weight and

B) a flexible phase distributed therein, in an amount of from 5 to 40% by weight, with the proviso that the flexible phase consists of drop particles, more than 80% (number average) of which have a mean particle size, determined as the d value of the volume average, of from 0.01 to 0.3 μm , the flexible phase comprising at least one graft copolymer of the monomer forming the polymer of the rigid matrix and one elastomeric polymer,

as obtained by peroxide-initiated free radical polymerization of the monovinylaromatic monomer forming the rigid matrix A, in the presence of exclusively homopolybutadiene which has a weight average molecular weight of from 35,000 to 100,000, in a manner such that polymerization is carried out in a first stage in the course of from 3 to 6 hours at from 50 to 200°C in solution while stirring until a conversion of from 20 to 40% and phase inversion have been achieved and polymerization is then effected in a second stage in aqueous suspension.

The components involved in the synthesis of the novel molding material, ie. in particular the morphology of the novel molding material, and the process for its preparation and the starting materials and assistants required for this purpose are described below.

Component A

The novel molding material is composed of a rigid matrix of a polymer of a monovinylaromatic monomer. This rigid matrix accounts for from 60 to 95% by weight, based on the molding material comprising components A + B. Styrene is particularly suitable as the vinylaromatic monomer for synthesizing the rigid matrix. However, α -methylstyrene or p-methylstyrene or mixtures of substituted styrenes may also be used; however, the exclusive use of styrene is preferred, so that the rigid matrix preferably consists of polystyrene.

The rigid matrix is formed in a conventional manner in the preparation of the molding material if component B, ie. the rubber on which said molding material is based, namely polybutadiene, is initiated with free radical initiators and polymerized in the presence of the monomer subsequently forming the rigid matrix. A graft copolymer of the rubber (flexible phase) and the ungrafted part, the rigid matrix, forms [sic]. The rigid matrix may have intrinsic viscosities, V_I , of from 50 to 140, in particular from 70 to 120. This corresponds to average molecular weights (\bar{M}_w) of from 100,000 to 350,000, in particular from 150,000 to 300,000.

Component B

The novel molding material contains, as component B, a flexible phase which is finely dispersed in the rigid matrix. The manner in which flexible phase can be dispersed in a rigid matrix is familiar to the skilled worker. The flexible phase is present in an amount of from 5 to 40, preferably from 5 to 30, % by weight in the rigid matrix. Moreover, this flexible phase has a mean particle size of from 0.01 to 0.30 μm , preferably from 0.02 to 0.20 μm . The stated particle size range relates to the mean particle size.

The mean particle size (weight average) of the disperse flexible component phase was determined by counting and averaging the particles belonging to the

same size class (constant interval) in electron micrographs of thin films. The cumulative distribution curve is determined using the volume of the particles (3rd power of the apparent diameter) within the interval. At the 50% ordinate value, the equivalent diameter can then be read from the abscissa. The stated mean diameters represent a mean value of at least 5,000 particles.

The flexible phase is thus a graft copolymer of the monomer or monomers of the rigid matrix, ie. in particular of styrene, or of polybutadiene.

Polybutadiene or its graft copolymer with, preferably, styrene is therefore the exclusive component forming the flexible phase. Polybutadienes of the medium-cis or high-cis type having weight average molecular weights of from 35,000 to 100,000 are suitable as the grafting base, medium-cis polybutadienes having molecular weights of from 40,000 to 100,000 being preferably used. As a rule, virtually exclusively drop particles are formed as the flexible phase if molecular weights in the stated range are used. In the range above 100,000 for the molecular weight, increasingly smaller amounts of capsule particles are formed. However, the amount of capsule particles also depends to some extent on the process conditions.

The polybutadiene content is from 3 to 25, preferably from 6 to 15, % by weight, based on the molding material.

The novel molding material is distinguished from known molding materials by a particular morphology. Thus, the novel molding material has a disperse flexible phase which contains more than 80%, preferably more than 90% (number average) of drop particles, which can be determined from an electron micrograph. The drop particles are spherical or slightly elliptical particles which contain no occluded polystyrene. They are completely filled with rubber. For the purposes of the present invention, drop particles are understood as being

particles in the size range from 0.01 to 0.30 μm , preferably from 0.2 to 0.20 μm [sic].

Synthesis of the novel molding material

5 The novel molding material is prepared by polymerization of the monomer forming the rigid matrix, ie. in particular of styrene, in the presence of polybutadiene. The polymerization is carried out using the conventional peroxide initiators. It may be effected continuously or batchwise, the batchwise procedure being
10 preferred. The two-stage process is also preferred, the first process stage being carried out as a mass polymerization, with or without the use of a solvent, and the second stage being effected in suspension. Processes for the continuous procedure are adequately described in
15 German Published Application DAS 1,770,392 (stirred kettle tower cascade), so that reference to this publication is sufficient. A batchwise process for the preparation of translucent, high impact polystyrene is described in German Published Application DAS 2,613,352, so that
20 the skilled worker may rely on this.

In the preferred, batchwise process, polymerization is effected in the first stage in the presence of free radical peroxide initiators. Suitable initiators of this type are those selected from the group consisting of
25 the alkyl or acyl peroxides, such as hydroperoxides, peresters or peroxycarbonates. The graft-linking initiators dibenzoyl peroxide, tert-butyl peroxy-2-ethylhexanoate or tert-butyl perbenzoate are preferably used. The initiators are employed in amounts of from
30 0.02 to 0.2% by weight, based on the monomers. The use of initiators is known to the skilled worker; he also knows that the decomposition of the initiators can be accelerated either by adding amines or by choosing suitable temperature intervals, in order to increase the
35 grafting activity.

The novel process can be carried out in the presence of chain transfer agents. The conventionally

used mercaptans of 4 to 18 carbon atoms are suitable for this purpose. Among the stated mercaptans, n-butyl mercaptan and n-octyl mercaptan and n- or tert-dodecyl mercaptan have proven particularly useful. The mercaptans are used in amounts of from 0.01 to 0.3% by weight, based on the monomers. Preferably, no regulators are used.

The novel process can be carried out in the presence of lubricants, in particular mineral oils. These agents are preferably added to the reaction mixture itself. White oils, ie. industrial white oils having a low content of aromatics or medical white oil free of aromatics, are particularly suitable, the latter especially if the high impact polystyrenes obtained by the process are used for the preparation of shaped articles which have to meet the food regulations in the packaging sector. Stabilizers may also be present during polymerization. Conventional amounts of the sterically hindered phenols known to the skilled worker are particularly suitable.

In the process, polymerization is effected in the first stage in the course of from 3 to 6 hours up to a conversion of from 20 to 40%, preferably from 25 to 35%, based on the monomer. The polymerization is carried out at elevated temperatures, these being understood as meaning temperatures of from 50 to 200°C, in particular from 60 to 150°C. The skilled worker knows how, for a certain procedure, to select from the stated temperature intervals the temperature required for the process when certain initiators are used or when certain products are desired. The process can be effected isothermally or with a temperature profile.

The first stage is carried out in a reactor with stirring, the polymerization taking place in such a way that, after a certain conversion, two phases form, ie. a coherent rubber/styrene phase and a noncoherent polystyrene/styrene phase. When the conversion is increased,

a phase inversion occurs, the polystyrene phase now being coherent and the rubber/styrene phase being noncoherent.

Such processes are known and are described, for example, in Echte, Haaf, Hambrecht, *Angew. Chemie* 93 (4) (1981), 372-388. After the phase inversion, stirring must be continued, ie. the mean particle size desired in each case must be achieved by suitable shear conditions known to the skilled worker. The shear conditions required for this purpose are dependent, inter alia, on the given reactor size, the degree of filling, the type of load and the viscosity, as well as the type of stirring element. The shear conditions can be determined by the skilled worker on the basis of a few experiments. In this context, reference may be made to Freeguard, J. *Appl. Pol. Sci.* 15 (1971), 1649.

The shear conditions are chosen so that a dispersed flexible component having a mean particle diameter of from 0.01 to 0.3 μm forms within the modified polystyrene. The d_{50} value as the volume average, as determined by the image analysis described above, is to be understood here. The mean particle size may also preferably be from 0.1 to 0.2 μm . The result of the polymerization of the first stage is a reaction product which contains a graft copolymer of styrene on the rubber-like polymer which forms the flexible phase. This flexible phase is finely distributed in the rigid matrix, ie. in the polystyrene, to be visualized in electron micrographs of thin sections. The particles are drop particles. They are small compact rubber spheres which may also have an elliptical shape and contain no polystyrene occlusions.

The reaction product of the first stage is now polymerized completely in a second stage in aqueous suspension. The aqueous phase of the suspension is from 0.75 to 2 times the phase of the reaction product of the first stage. The aqueous phase contains the conventional water-soluble suspending agents, such as methylcellulose,

hydroxypropylcellulose, polyvinyl alcohol or polyvinylpyrrolidone, or insoluble inorganic dispersants, such as barium sulfate. In the case of soluble dispersants, in general from 0.05 to 2% by weight, based on the dispersion, of the dispersant are used. The reactor is also stirred in a second phase, so that a bead polymer is formed. Such procedures are known. They are described, for example, in German Published Application DAS 2,613,352. The polymerization is effected at from 50 to 200°C. Polymerization may be carried out isothermally or with an ascending temperature profile. It is necessary to add a free radical initiator to the reaction mixture before dispersing. Suitable initiators are the same initiators as used above in the description of the first process stage. In general, from 0.01 to 0.30 part by weight, based on the monomers, of initiator are used in the first process stage and from 0.01 to 0.20 part by weight, based on the parts by weight of the monomers, are used in the second process stage.

After the polymerization, the polymer is isolated in a conventional manner. This may be formed [sic], for example, by devolatilization of the mixture in a devolatilization extruder by freeing the reaction product from excess styrene and, if relevant, from the solvent. Temperatures of from 180 to 260°C are chosen, and in the final devolatilization stage, pressures of from 2 to 80 mbar.

The impact resistant and, if desired, translucent polystyrenes obtained by the novel process can be processed by the methods known for thermoplastics, for example by extrusion, injection molding, calendaring, blow molding, compression molding or sintering. Structures formed from the products prepared by the novel process are particularly preferably produced by injection molding. Translucent products are particularly suitable for the production of films for the packaging sector, for example those which are used in the food sector.

Lubricants, such as zinc stearate and other stearates, or other conventional assistants may be used for the preparation of the molding material of the present invention, in addition to the known assistants, such as mineral oils, molecular weight regulators and antioxidants. The skilled worker may use the known additives also for processing the reaction products obtained. The following may be mentioned as such for production of shaped articles from the molding material: dyes, antioxidants, stabilizers and possibly flameproofing agents, in the amounts familiar to the skilled worker.

The parameters described in the Examples and Comparative Experiments were determined as follows:

1. Hole-notch impact strength a_{KL} , in kJ/m² according to DIN 53,753
2. Elongation at break in % according to DIN 53,455
3. Yield stress in N/mm² according to DIN 53,455
4. Vicat temperature in °C according to DIN 53,460
5. Translucence

To evaluate the translucence for the products obtained in the novel process, a scale is first set up. This scale includes the values from 1 to 9 in Table 1 below, the lower values representing good translucence. To achieve the values shown in Table 1, a commercial high impact polystyrene (product A) which contained 15% by weight of styrene/butadiene block rubber having capsule particle morphology (Buna BL 6533) and containing 60% by weight of butadiene was taken as a base (rating 4). Blends of this product A, in the weight ratios stated in Table 1, with general-purpose polystyrene having an intrinsic viscosity of 96 [ml/g] gave the values of 3 to 1 for the translucence. Higher values of the translucence were obtained by blending the stated general-purpose polystyrene with a high impact polystyrene which had cellular particle morphology

(product B: polystyrene 476 L from BASF; commercial product; produced by thermal polymerization) and contained 8% by weight of polybutadiene; cf. the values 5 to 9 in the Table.

Compression molded panels were produced from samples of the novel products of the Examples and of the Comparative Experiments and were compared visually with the corresponding compression molded panels of the standard of the scale.

TABLE 1

Rating for translucence	Product A	Amount of general-purpose polystyrene admixed in parts by weight	Product B
----------------------------	--------------	--	--------------

1	20	80	0
2	40	60	0
3	60	40	0
4	100	0	0
5	96	0	4
6	92	0	8
7	88	0	12
8	84	0	16
9	80	0	20

Accordingly, the translucence increases from 9 to 1.

- Thin film electromicrographs, which were used for determining the particle size, the distribution and number average of the flexible phase were prepared from the samples of the Examples and Experiments in a conventional manner.
- The intrinsic viscosity, VI, of the rigid matrix is determined similarly to DIN 53,726. The relative viscosity is measured using 0.5 g of material in 100 ml of toluene at 25°C.

The Examples and Comparative Experiments which follow illustrate the invention. Parts and percentages

therein are by weight, unless stated otherwise.

EXAMPLES 1 AND 2 AND COMPARATIVE EXPERIMENTS I TO IV

The following polybutadienes prepared by anionic polymerization of butadiene in hexane using sec-butyl-lithium were used for carrying out the Examples and Comparative Experiments:

Molecular weight (weight average)

b ₁	36,000
b ₂	99,000
b ₃	170,000
b ₄	260,000

To carry out the experiments, in each case 8 parts by weight of polybutadiene of the type stated in Table 2, 89.7 parts by weight of styrene and 2.3 parts by weight of a medical white oil were initially taken in the reaction kettle described below (total amount of the batch = 1.2 kg). In addition, 0.12 part of a sterically hindered phenol, as a stabilizer (*Irganox 1076), were added to the reaction mixture.

In a kettle equipped with an anchor stirrer and having a capacity of 5 liters, the stated starting mixtures were each polymerized isothermally at 86°C and at 200 stirrer revolutions/minute to a conversion of 35% by weight, based on styrene, ie. subjected to mass polymerization. When the polymerization was carried out in the absence of an initiator, the reaction was effected at 123°C in the presence of 0.1% of tert-dodecyl mercaptan as a regulator (Comparative Experiments I and II). Polymerization was then continued in aqueous suspension. For this purpose, 0.1 part of benzyl peroxide and, per kilogram of the batch, 900 ml of water, 9.0 g of a suspending agent based on ethylene oxide (*Luviskol K 90) and 1.8 g of sodium phosphate were added. Polymerization was carried out in suspension with a degree of filling of 90% and at 300 stirrer revolutions/minute, in each case isothermally for 3 hours

at 110°C, for 3 hours at 130°C and for 4 hours at 140°C to a conversion of 100%, based on styrene.

EXAMPLES 1 AND 2

In both experiments, polybutadienes were used in the claimed range of the molecular weight \bar{M}_w of from 36,000 to 99,000 and were reacted by the stated method in the presence of 0.1% of BPO as an initiator. Both batches gave virtually exclusively (100% number average) the drop particle morphology described above. Fig. 1 shows an electron micrograph of the product from Example 2. The analogous morphology is formed in Example 1.

As shown by the d_{50} values of Table 2, the mean particle sizes determined by image analysis are 0.17 and 0.14 μm , respectively, ie. are smallest in comparison with the other Comparative Experiments, which have different morphologies. This is also reflected in the values of the yield stress, which are highest for these two Examples.

As will immediately be clear to the skilled worker, the small size of the particles means that highly glossy products, such as those which are typical for drop particle morphology, are therefore obtainable by a simple process using homopolybutadiene instead of block rubbers. The small diameter of the rubber particles furthermore leads to the formation of products having higher translucence, as shown by the translucence values of 8 and 5.5.

COMPARATIVE EXPERIMENTS I AND II

These Comparative Experiments are intended to show that initiation by peroxide is essential for the formation of drop particles. In Comparative Experiment II, the typical cellular particles, ie. rubber particles containing polystyrene occlusions (cf. Fig. 2), are formed. Their particle size is 2.3 μm and the gloss is poor.

In Comparative Experiment I, when the rubber having $\bar{M}_w = 36,000$ is used, there is likewise no formation

of drop particles but, owing to insufficient grafting and poor crosslinking of the low molecular weight butadiene, coalesced, irregularly shaped particles of the flexible component are formed.

5 In both Examples, the translucence value is > 9 , as is usual for thermally produced batches.

COMPARATIVE EXPERIMENT III

10 The Experiment shows that the formation of drop particles is associated with the stated molecular weight range of the polybutadiene. The molecular weight of 170,000 of the polybutadiene used here is outside this range, so that no more drop particles form but the capsule particles, also known in the case of the use of commercial rubbers, are formed, a morphology in which the flexible component particles contain only a polystyrene occlusion which is surrounded by a thin rubber covering (cf. Fig. 3).

COMPARATIVE EXPERIMENT IV

20 This Experiment shows that, in mixtures of polybutadiene which is intended to lead to drop particle morphologies and those which form other morphologies owing to their molecular weight, the resulting flexible component structure is determined by the average molecular weight of the mixture. In the present Example, this is 180,000, hence almost corresponding to Comparative Experiment III and, as in that case, a pure capsule particle structure of the flexible component is therefore formed. Thus, it is not the width of the distribution of polybutadiene but the weight average molecular weight which is decisive for the morphology type. There is no formation of mixed morphologies.

30 The magnification 1 : 10,000 was chosen in each of Figures 1 to 3, so that 1 μm corresponds to one centimeter.

TABLE 2

		Examples		Comparative Experiments			
		1	2	I	II	III	IV
5	Polybutadine						
	(parts by weight)	8	8	8	8	8	8
	PB type	b ₁	b ₂	b ₁	b ₂	b ₃	1/3 (b ₂ +b ₃ +b ₄)
	BPO (%)	0.1	0.1	-	-	0.1	0.1
10	TDM (%)	-	-	0.1	0.1	-	-
	Yield stress (N/mm ²)	35.3	34.3	29.1	26.2	33.9	33.0
	Tensile strength (%)	30.1	28.5	20.9	19.1	27.5	32.6
	Elongation at break (%)	7.0	8.0	9.6	9.7	9.0	4.9
	Vicat temp. (°C)	91.0	93.0	86.8	89.1	91.6	91.3
15	a _{KL} (kJ/m ²)	5.1	5.7	3.8	8.7	7.1	8.8
	Translucence	8	5.5	>9	>9	4	4.5
	d ₅₀ (μm)	0.17	0.14	0.28	2.3	0.20	0.24
	Morphology of the particles	drops	drops	not def.	cells	cap-sules	cap-sules

We claim:-

1. An impact resistant thermoplastic molding material containing, based in each case on the molding material of

5 A + B,

A) a rigid matrix of at least one polymer of a monovinylaromatic in an amount of from 60 to 95% by weight and

10 B) a flexible phase, distributed therein, in an amount of from 5 to 40% by weight, with the proviso that the flexible phase consists of drop particles, more than 80% (number average) of which have a mean particle size, determined as the d value of the volume average, of from 0.01 to 0.3 μ m, the flexible phase comprising at least
15 one graft copolymer of the monomer forming the polymer of the rigid matrix and one elastomeric polymer, as obtained by peroxide-initiated free radical polymerization of the monovinylaromatic monomer forming the rigid matrix A, in the presence of exclusively homopolybutadiene which has a weight average molecular weight of
20 from 35,000 to 100,000, in a manner such that polymerization is carried out in a first stage in the course of from 3 to 6 hours at from 50 to 200°C in solution while stirring until a conversion of from 20 to 40% and phase
25 inversion have been achieved and polymerization is then effected in a second stage in aqueous suspension.

2. Use of a molding material as claimed in claim 1 for the production of shaped structures.

1/2

Fig. 1

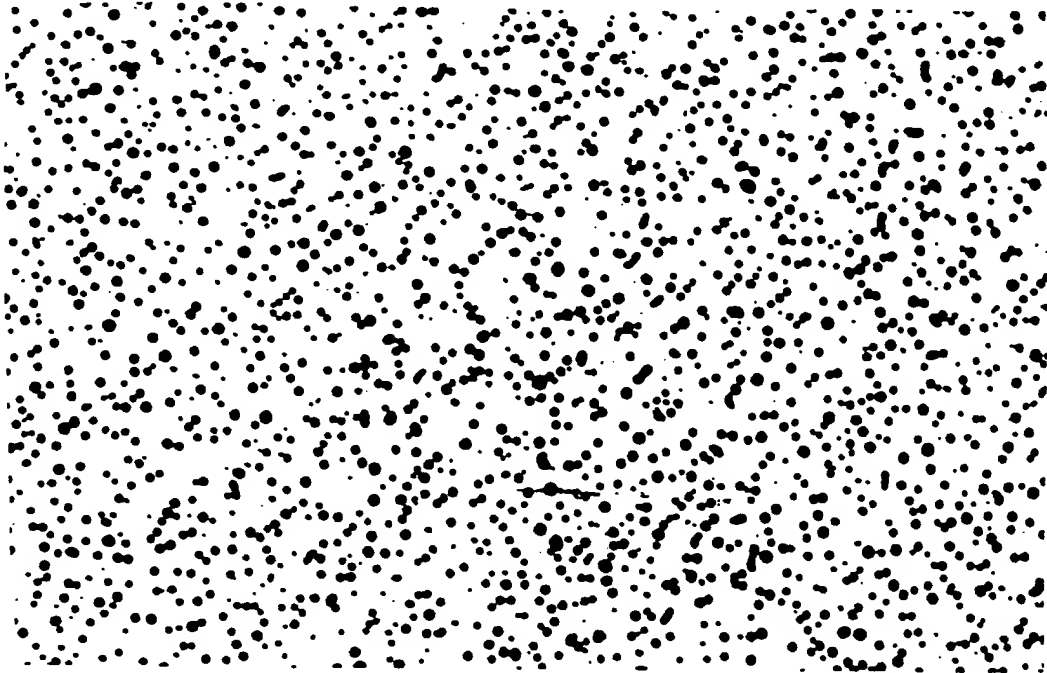


Fig. 2

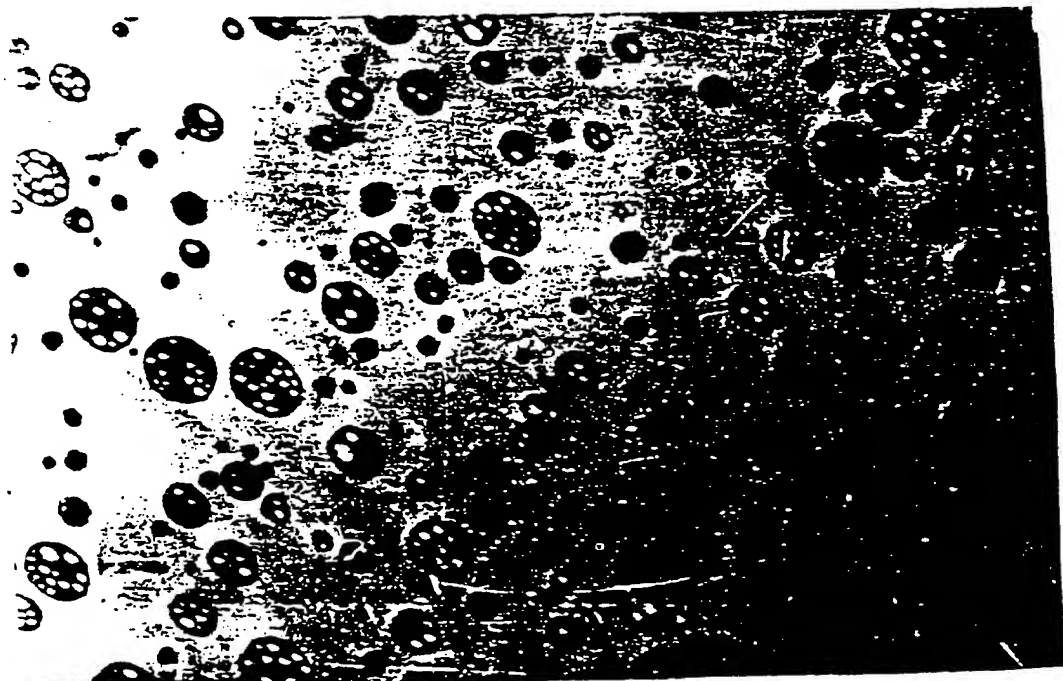


Fig. 3

